

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-188232

(43)Date of publication of application : 16.08.1991

---

(51)Int.Cl.

C22C 5/04  
C23C 8/42

---

(21)Application number : 01-325691

(71)Applicant : SEIKO INSTR INC

(22)Date of filing : 14.12.1989

(72)Inventor : OKAMOTO RYUZO

---

(54) SURFACE HARDENED COLOR VANADIUM ALLOY

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the hard Pd alloy developing into multicolors and suitable for ornaments by forming an ornament by an alloy of metals easy to form a compound with boron and Pd and thereafter subjecting it to boronizing treatment.

CONSTITUTION: To the powder of Pd, one or  $\geq 2$  kinds among Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Th, U, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo, W and Mn brought into reaction with B and forming a colored compound are added and mixed so that the total amt. will be regulated to 5 to 40wt.%, and the mixture is granulated and is thereafter pressurized and compacted, e.g. into a disk shape. The green compact is sintered in vacuum furnace, is thereafter immersed into molten salt constituted of a borax and boron carbide and is subjected to boronizing treatment. The Pd alloy for ornaments developing into various color tones different according to the kinds of the above metals to be used together with Pd and having high hardness according to borides can be obtd.

---

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平3-188232

⑮ Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成3年(1991)8月16日

C 22 C 5/04  
C 23 C 8/428722-4K  
7139-4K

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全3頁)

⑭ 発明の名称 表面硬化カラーパラジウム合金

⑰ 特 願 平1-325691

⑱ 出 願 平1(1989)12月14日

⑲ 発 明 者 岡 本 龍 蔵 東京都江東区亀戸6丁目31番1号 セイコー電子工業株式  
会社内⑳ 出 願 人 セイコー電子工業株式 東京都江東区亀戸6丁目31番1号  
会社

㉑ 代 理 人 弁理士 林 敬之助

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

表面硬化カラーパラジウム合金

## 2. 特許請求の範囲

Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Th, U, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo, W, Mnの1種または2種以上を合計で5~40% (重量%, 以下同じ)、残りがPdであるPd合金に、碳化処理を施したことを特徴とする表面硬化カラーパラジウム合金。

## 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

この発明は装飾品に利用されるカラーパラジウム合金に関する。

(発明の概要)

従来、パラジウムまたはパラジウム合金の色調

は、銀白色系しかなかった。ここでは、パラジウムと碳化物をつくる金属との合金をつくり、その表面から碳化物を拡散浸透させる方法で、表層部に赤、青、黒色などのカラーを有する碳化物を生成させるものである。

(従来技術)

従来、パラジウム合金を多色カラー化する方法には、

(1) パラジウムの金属間化合物の有する色を利用する。

(2) パラジウムに酸化物、炭化物、窒化物などを複合化する。

が考えられているが、いずれもその強度、色調、装飾品としての外観などに問題があって、商品化には至っていない。

一方、表面処理としては、金にCr, Fe, Niを添加した金合金に碳化処理を施して表面を硬化させた例が報告されている。(松田福久、金属誌、1983年7月号40-41頁)しかしながら、これらCr, Fe, Niの碳化物は硬いため

特開平 3-188232 (2)

耐摩耗性に優れ、工業的応用には向くがその色はいずれも銀白色を呈し装飾品には向いていない。

〔発明が解決しようとする課題〕

上例の金への碳化処理に着目して、新カラーを開発する。

純パラジウムに碳化処理を施しても碳化物をつくらないので、碳化物による新カラーは得られない。

この発明では碳化処理を施すことで、多色カラーに発色する各種パラジウム合金を開発して、これを装飾品に応用する。

〔課題を解決するための手段〕

ボロン（硼素）と化合物を作りやすい添加金属にパラジウムを合金させ、パラジウム合金とした。この合金の表面から硼素を拡散浸透させて、表面層にこれら添加金属の碳化物を形成させた。添加金属はパラジウムと合金をつくり、パラジウムと固溶体を作ったり、固溶せずパラジウム合金中に分散する場合がある。いずれの場合も、碳化処理により添加金属は碳化物をつくり、その表面の色

調は碳化物の影響を強く受けて、赤、青、黒色など呈し、その硬さは碳化物の種類、金と添加金属との比によって異なるがビッカース硬さ  $H_v 200$  から  $H_v 1500$  まであり、その深さは  $0.06 \mu m$  程度で、傷のつきにくい光沢のある装飾品として優れたものであった。

添加した金属は、Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Th, U, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo, W, Mn の 1 種または 2 種以上で、その添加量は 5 ~ 40 % とした。これらの添加金属の碳化物の色調を第 1 表に示す。（引用文献：高融点化合物便覧 日ソ通信社）

添加量を 5 % から 40 % に限定したのは、5 % 以下では碳化物の色調が出ず、40 % を越えると色調は優れているが、碳化物特有の脆さが現れて装飾品に要求される強度が満たされないからである。

次に、実施例に沿って説明する。

#### 〔実施例 1〕

Pd 粉末 80 部、Sm 粉末 20 部をボールミル中で 4 時間、粉碎、混合し、造粒した後、直径  $10 \mu m$  の円盤に加圧成形した。この成形体を真空炉に入れて、 $1050^\circ C$  で 3 時間焼結した。この焼結品の表面の薄いスケールを除去した後、碳化処理を行った。

碳化処理は、硼砂 60 部、炭化硼素 40 部よりなる熔融塩を  $850^\circ C$  に保持して、その中に 3 時間浸漬した。その後、熔融塩からとりだして碳化物分散パラジウム合金とした。

得られた円盤を研磨した表面は、金属光沢のある青色で装飾価値のあるものであった。またその一部を切出して、その断面を顕微鏡で観察した。表面層には青色のサマリウムボライド (SmB<sub>2</sub>) が分散していて、その層厚さは  $0.05 \mu m$  で、その硬さは  $H_v 1100$  であった。

#### 〔実施例 2〕

Pd の板  $10 \times 30 \times 1 \mu m$  の表面にイオンブレーティング法で Hf を  $1 \mu m$  つけた。この Pd 板を真空中で  $800^\circ C$  で 3 時間加熱して、Hf を Pd 板中に

第 1 表

相	分散状態（粉末） での色	相	分散状態（粉末） での色
1	2	1	2
Be <sub>2</sub> B	ローズピンク陰影 を持つ灰色	HoB <sub>2</sub>	灰褐色
BeB <sub>2</sub>	暗い灰色	HoB <sub>4</sub>	青色
BeB <sub>4</sub>	レンガ赤色	HoB <sub>6</sub>	黒色
MgB <sub>2</sub>	暗い褐色	ErB <sub>2</sub>	灰褐色
MgB <sub>4</sub>	暗い褐色	ErB <sub>4</sub>	青色
MgB <sub>6</sub>	暗い褐色	ErB <sub>6</sub>	黒色
CaB <sub>2</sub>	黒色	TmB <sub>2</sub>	灰褐色
SrB <sub>2</sub>	緑陰影を持つ黒色	TmB <sub>4</sub>	青色
BaB <sub>2</sub>	紫陰影を持つ黒色	TmB <sub>6</sub>	黒色
ScB <sub>2</sub>	灰色	YbB <sub>2</sub>	黒色
YB <sub>2</sub>	灰褐色	YbB <sub>4</sub>	黒色
YB <sub>4</sub>	青紫色	LuB <sub>2</sub>	青色
LaB <sub>2</sub>	紫紅色	LuB <sub>4</sub>	黒色
CeB <sub>2</sub>	灰褐色	ThB <sub>2</sub>	赤紫色
CeB <sub>4</sub>	青紫色	UB <sub>2</sub>	灰鉄色
PrB <sub>2</sub>	灰褐色	UB <sub>4</sub>	黒色
PrB <sub>4</sub>	青色	TiB <sub>2</sub>	灰色
NdB <sub>2</sub>	青色	ZrB <sub>2</sub>	灰色
SmB <sub>2</sub>	灰褐色	HfB <sub>2</sub>	灰色
SmB <sub>4</sub>	青色	VB <sub>2</sub>	灰色
SmB <sub>6</sub>	黒色	NbB <sub>2</sub>	灰色
EuB <sub>2</sub>	暗い灰色	TaB <sub>2</sub>	灰色
GdB <sub>2</sub>	灰褐色	CrB <sub>2</sub>	灰色
GdB <sub>4</sub>	青色	Mo <sub>2</sub> B <sub>3</sub>	明るい灰色
GdB <sub>6</sub>	黒色	W <sub>2</sub> B <sub>3</sub>	明るい灰色
TbB <sub>2</sub>	灰褐色	MnB	赤茶色
TbB <sub>4</sub>	青色	MnB <sub>2</sub>	赤茶色
TbB <sub>6</sub>	黒色	Fe <sub>2</sub> B	灰色
DyB <sub>2</sub>	灰褐色	FeB	灰色
DyB <sub>4</sub>	青色		
DyB <sub>6</sub>	黒色		

拡散浸透させて、表層部のみパラジウムハフニウム合金とした。この板を炭化硼素粉末 8 部、ふっ化硼素粉末 1 部、塩化アンモニウム粉末 1 部からなる混合粉末中に埋め込み 750 °C に 5 時間保持して、硼化物分散パラジウム合金とした。

得られた板の研磨表面は金属光沢のある黒灰色で装飾価値のあるものであった。また、その層厚さは 3 μm で、その硬さは H v 560 であった。

(発明の効果)

この発明により、従来パラジウム合金の色は白銀色に限られていたものが、赤、青、黒色など殆どどの色が出せるようになり、装飾用にその用途を拡大させた。

以 上

出願人 セイコー電子工業株式会社

代理人 弁理士 林 敬 之 助